

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表 2000-508265

(P2000-508265A)

(43) 公表日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 3 2 B	15/08	B 3 2 B	15/08 J
// H 0 5 K	1/02	H 0 5 K	1/02 B
	1/09		1/09 C

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平9-537273
(86)(22) 出願日 平成9年4月14日(1997.4.14)
(85) 翻訳文提出日 平成9年12月18日(1997.12.18)
(86) 国際出願番号 PCT/US97/06144
(87) 国際公開番号 WO97/38851
(87) 国際公開日 平成9年10月23日(1997.10.23)
(31) 優先権主張番号 60/015,558
(32) 優先日 平成8年4月18日(1996.4.18)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 60/018,697
(32) 優先日 平成8年5月30日(1996.5.30)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 グールド エレクトロニクス インコーポ
レイテッド
アメリカ合衆国 オハイオ 44095-4001,
イーストレイク, カーティス ブールバー
ド 35129
(72) 発明者 バークケッセル, ニコラス イー.
アメリカ合衆国 オハイオ 44060, メン
ター, ヘッドランズ ロード 9501
(72) 発明者 バークストレッサー, タッド
アメリカ合衆国 オハイオ 44122, シェ
ーカー ハイッツ, パン エイケン ブール
バード ナンバー105 19436
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無接着剤フレキシブルラミネートおよび無接着剤フレキシブルラミネートの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、プラズマ処理された表面を有するポリマーフィルムと、該プラズマ処理された表面に付着した、ニッケルまたはニッケル合金を含むニッケルタイコート層と、該ニッケル層に付着した銅シードコート層とを含む、改良された無接着剤フレキシブルラミネートに関する。一つの実施の形態において、別の銅層が、銅シードコート層に付着する。本発明はまた、上記無接着剤フレキシブルラミネートを製造する方法であって、ポリマーフィルムの少なくとも一方の側を、非金属被覆カソードから生成されるイオン化酸素を含むプラズマと接触させて、プラズマ処理表面を供給する工程(A)と、該プラズマ処理表面上にニッケルまたはニッケル合金のタイコートを堆積する工程(B)と、該ニッケルタイコート層上にシードコート層を堆積する工程(C)とを包含する方法に関する。上記方法はまた、工程(C)からの前記銅シードコート層上に別の銅層を堆積する、必要に応じてなされる工程(D)をさらに含む。

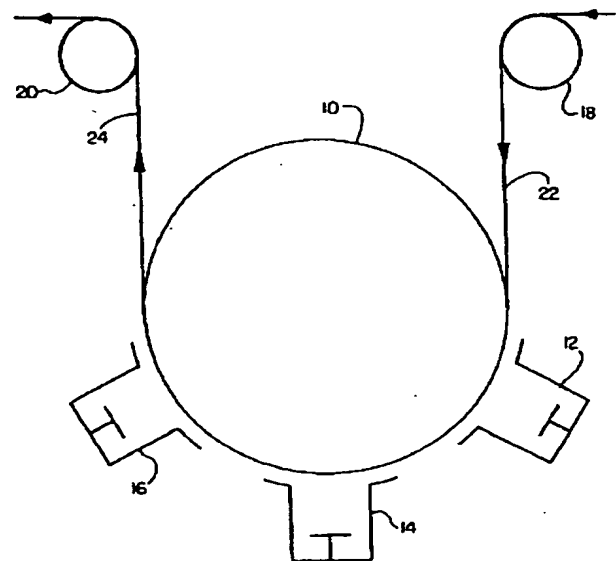


FIG. 1

【特許請求の範囲】

1. プラズマ処理された表面を有するポリマーフィルムと、
該プラズマ処理された表面に付着した、ニッケルまたはニッケル合金を含むニッケルタイコート層と、
該ニッケル層に付着した銅シードコート層と、
を含む、無接着剤フレキシブルラミネート。
2. 前記銅シードコート層に付着した別の銅層を含む、請求項1に記載のラミネート。
3. 前記ポリマーフィルムの一方の側が、前記プラズマ処理された表面と、該プラズマ処理された表面に付着した前記金属タイコート層と前記銅シードコート層とを有する請求項1に記載のラミネート。
4. 前記ポリマーフィルムの各側が、前記プラズマ処理された表面と、該プラズマ処理された表面に付着した前記ニッケルタイコート層と前記銅シードコート層とを有する、請求項1に記載のラミネート。
5. 前記ポリマーフィルムが、少なくとも1つの熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、縮合ポリマー、またはこれらのうち2つ以上の混合物を含む、請求項1に記載のラミネート。
6. 前記ポリマーフィルムが、少なくとも1つのポリイミド樹脂を含む、請求項1に記載のラミネート。
7. 前記ポリマーフィルムが、フレキシブルであって、約5ミルまでの範囲の厚みを有し、前記ニッケルタイコート層が約30～約500オングストロームの範囲の厚みを有し、前記銅シードコートが約200～約20000オングストロームの範囲の厚みを有する、請求項1に記載のラミネート。
8. 前記ニッケル合金用の金属が、Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、Mn、Co、およびこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のラミネート。
9. 前記別の銅層が、約70ミクロンまでの厚みを有する、請求項2に記載のラミネート。

10. 前記ポリマーフィルムの一側の側が、前記プラズマ処理された表面と、該プラズマ処理された表面に付着した前記ニッケルタイコート層と前記銅シードコート層とを有し、該ポリマーフィルムの他方の側が、該ポリマーフィルムに付着した接着層を有する、請求項1に記載のラミネート。

11. 前記ポリマーフィルムの一側の側が、前記プラズマ処理された表面と、該プラズマ処理された表面に付着した前記ニッケルタイコート層と前記銅シードコート層とを有し、該ポリマーフィルムの他方の側が、該ポリマーフィルムに付着した金属箔を有する、請求項1に記載のラミネート。

12. 無接着剤フレキシブルラミネートを製造する方法であって、

(A) ポリマーフィルムの少なくとも一方の側を、非金属被覆カソードから生成されるイオン化酸素を含むプラズマと接触させて、プラズマ処理表面を供給する工程と、

(B) 該プラズマ処理表面上にニッケルまたはニッケル合金のタイコート層を堆積する工程と、

(C) 該ニッケルタイコート層上にシードコート層を堆積する工程と、を含む方法。

13. (D) 工程(C)からの前記銅シードコート層上に別の銅層を堆積する工程をさらに包含する、請求項12に記載の方法。

14. 前記ポリマーフィルムが、少なくとも1つの熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、縮合ポリマー、またはこれらのうち2つ以上の混合物を含む、請求項12に記載の方法。

15. 前記ポリマーフィルムが、少なくとも1つのポリイミド樹脂を含む、請求項12に記載の方法。

16. 前記工程(A)で前記プラズマを生成するために用いられる気体が、酸素または空気を含む、請求項12に記載の方法。

17. 前記工程(A)で前記プラズマを生成するために用いられる気体が、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、アンモニア、亜酸化窒素、二酸化炭素、四フッ化炭素、およびこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択された気体と組み合わせられた酸素を含む、請求項12に記載の方法。

18. 前記工程(A)で用いられる前記カソードが、カーボンカソードである、請求項12に記載の方法。

19. 前記工程(A)において、前記工程(A)で用いられる圧力が、約20 mTorr～約200 mTorrの範囲であり、放電力密度が約0.1から約8 W/cm²の範囲であり、前記ポリマーフィルムの表面に対する総エネルギー入力が、約0.02～約150 J/cm²の範囲である、請求項12に記載の方法

。

20. 前記工程(B)において堆積される前記ニッケルタイコート層が、蒸着を用いて堆積され、前記工程(C)において堆積される前記銅シードコート層が、蒸着を用いて堆積され、工程(D)において堆積される前記別の銅層が、電気めっきを用いて堆積される、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

名称：無接着剤フレキシブルラミネートおよび無接着剤フレキシブルラミネートの製造方法

技術分野

本発明は、無接着剤フレキシブルラミネートおよび無接着剤フレキシブルラミネートを製造する方法に関する。

発明の背景

フレキシブルラミネートは、フレキシブル回路基板およびフレックスー剛性回路基板などの広範囲のフレキシブル相互接続製品を製造するベース材料として電子産業で用いられている。フレキシブル回路基板およびフレックスー剛性回路基板は、ノートブックコンピュータ、プリンタ、およびハードディスクドライブ、並びに多くの医療デバイスおよび民生品において用いられている。フレキシブルラミネートはまた、チップオンフレックスおよび細線回路基板などの、ある種の先端の応用に用いられている。電子産業がより、薄く軽くフレキシブル且つ機能的な製品に向かっているため、フレキシブルラミネートに対する需要は増し続ける。

接着剤ベースのフレキシブルラミネートは、多くの上記の応用に用いられてきた。しかし、ラミネートにおいて接着層を用いることに関連する不利な点により、このようなラミネートは、多くの先端のまたは高性能なフレキシブル回路基板応用に受け入れられていない。何年もの間、接着層を排除して無接着剤製品に置き換えようとする試みがなされてきた。これらの試みには、以下のアプローチ、すなわち（１）銅箔上にキャストイングされたポリイミド、（２）ポリイミド基板およびポリイミド接着剤との、銅箔の高温積層、および（３）ポリイミドフィルム上への直接の金属被覆およびそれに続く電気めっきを含む。

これらのアプローチのうちで直接の金属被覆は、両面に金属被覆し電気めっきする可能性およびリール毎の処理という利点のために、最も可能性があった。しかし、この技術により製造されるラミネートの性能特性は、必ずしも完全に受容

可能ではなかった。例えば、これらのラミネートは、通常以下の特性のうち１以

上を欠いていた。(1)良好な初期付着、(2)熱または化学物質露出後の良好な付着、(3)エッチング可能なタイ被覆層、(4)良好な寸法安定性、および/または(5)均一な付着である。従って、改良された無接着剤フレキシブルラミネートの必要性がある。

米国特許第4,863,808号は、ポリイミドフィルム、ポリイミド上に蒸着された金属クロム層、およびクロム層上に電気めっきされた銅層を含むラミネートを開示している。

米国特許第5,112,462号は、フィルム層上に安定的に接着された金属層を有する層状フィルム構造を開示している。ラミネートは、フィルムと、ランダムに分布された酸化金属領域とを有する金属層との間に酸化金属取り付け構造を含む。上記参考文献は、これらのラミネートがフレキシブルなプリント回路基板の製造に用いられ得ることを示している。

米国特許第5,484,517号は、ポリイミドフィルム上の複数のエレメントを含む薄ホットフィルムセンサを形成する方法を開示している。センサは、まず、脱イオン水と生分解性洗剤との熱い溶液(すなわち、少なくとも180°F)中で超音波洗浄を用いてポリイミドの一方の表面を洗浄することにより形成される。次いで、連続した真空中で、ニッケルを蒸発により堆積させる一方で同時にイオンビームガンを用いてイオン打ち込みにより表面を洗浄する。イオンビーム洗浄を停止し、次いで蒸発により真空状態を中断することなく銅を1000オングストロームの初期厚みまで堆積する。その後、真空を除去し、めっきにより銅を最終厚みまで堆積する。その後、従来のフォトリソグラフィおよびエッチング技術を用いて、センサパターンをニッケル層および銅層内で規定する。

発明の要旨

本発明は、プラズマ処理された表面を有するポリマーフィルムと、該プラズマ処理された表面に付着した、ニッケルまたはニッケル合金を含むニッケルタイコート層と、該ニッケルタイコート層に付着した銅シードコート層とを含む、改良された無接着剤フレキシブルラミネートに関する。一つの実施の形態において、別の銅層が、銅シードコート層に付着する。本発明はまた、前記無接着剤フレキ

シブルラミネートを製造する方法であって、ポリマーフィルム of 少なくとも一方の側を、非金属被覆カソードから生成されるイオン化酸素を含むプラズマと接触させて、プラズマ処理表面を供給する工程（A）と、該プラズマ処理表面上にニッケルまたはニッケル合金のタイコート層を堆積する工程（B）と、該ニッケルタイコート層上にシードコート層を堆積する工程（C）とを含む方法に関する。上記方法はまた、工程（C）からの前記銅シードコート層上に別の銅層を堆積する、必要に応じてなされる工程（D）をさらに含む。

図面の簡単な説明

図1は、工程（A）、（B）および（C）のそれぞれに対して別々の処理チャンバを用いる連続した方法である、本発明の方法の一つの実施の形態を示す模式図である。

図2は、工程（A）、（B）および（C）を行うために単一の真空チャンバを用いる不連続的方法である、本発明の方法の別の実施の形態を示す模式図である。

好適な実施の形態の説明

本発明の無接着剤フレキシブルラミネートは、薄いフレキシブルなポリマーフィルムにより形成される。ポリマーフィルムは、少なくとも1つの熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、縮合樹脂、またはこれらの2つ以上の混合物である。フィルムは、約5ミルまでの範囲の厚みを有し、一つの実施の形態においては約0.5～約5ミルであり、一つの実施の形態においては約0.5～約3ミルであり、一つの実施の形態においては約0.5ミルであり、一つの実施の形態においては約0.8ミルであり、一つの実施の形態においては約1ミルであり、一つの実施の形態においては約2ミルである。フィルムは、充填剤、繊維ガラス、不織ガラスおよび／または他の繊維材料と共に形成されてもよいし、これらの材料がなくてもよい。ポリマーフィルムは、単層離であつてもよいし、複層フィルムであつてもよい。

ポリマーフィルムを形成するために用いられ得る熱硬化性樹脂は、フェノール樹脂、フェノールアルデヒド樹脂、フラン樹脂、アミノプラスト樹脂、アルキド樹脂、アリル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシプリプレグ、ポリウレタン樹脂、

熱硬化性ポリエステル樹脂、ポリイミドビスマレイミド樹脂、ポリマレイミド

ーエポキシ樹脂、ポリマレイミドーイソシアネート樹脂、シリコン樹脂、シアネート樹脂、シアネートーエポキシ樹脂、シアネートーポリマレイミド樹脂、シアネートーエポキシーポリマレイミド樹脂などを含む。

熱可塑性樹脂は、ポリアルファオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン/ビニル共重合体、エチレンビニルアセテート共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、エチレンメタクリレート共重合体、エチルメチルアクリレート共重合体など；ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体などの熱可塑性プロピレンポリマー；ビニルクロリドポリマーおよび共重合体；ビニリデンクロリドポリマーおよび共重合体；ポリビニルアルコール；アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドなどから形成されたアクリルポリマー；ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリジエン、およびフッ化エチレンプロピレン樹脂などのフルオロカーボン樹脂；ポリスチレン、アルファメチルスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレンポリマーなどのスチレン樹脂を含む。

ポリエステル樹脂は、二塩基性脂肪族および芳香族カルボン酸およびジオールまたはトリオールから形成される樹脂を含む。これらは、ポリエチレンテラフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテラフタレートなどを含む。炭酸（例えば、ホスゲン）から誘導された長鎖線状ポリエステルであるポリカーボネートおよび二水素フェノール（例えば、ビスフェノールA）が用いられ得る。

ポリイミド樹脂は特に有用である。これらは、四塩基酸ジアンヒドリドと芳香族ジアミンとを接触させてまずポリアミック酸を生成し、次いでポリアミック酸を熱または触媒により高分子量線状ポリイミドに変換することを含む。

有用な縮合ポリマーは、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンザゾール、芳香族ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトンなどを含む。

特に有用なフィルム材料は、ポリエチレンテラフタレートおよびポリブチレンテラフタレートなどのポリエステルフィルム材料およびポリイミドである。これらのフィルム材料は、duPont、Allied-Apical、Teijin、Kanega-fuchiおよびUbe

Industriesから、Mylar[®]、Kapton[®]、Apical[®]、Upilex[®]商品名で販売されている。

ポリマーフィルムは、少なくともプラズマ処理された一表面を有する。フィルム表面を処理するために用いられるプラズマは、非金属被覆カソードを用いて生成されたイオン化酸素により形成される。プラズマは、効果的な期間中十分な強度レベルでフィルム表面に適用されることにより、化学的に表面を変更し、表面の汚染物質の除去および／または表面粗さの向上を行う。

プラズマ処理された表面には、ニッケルタイコート層が付着している。ニッケルタイコート層は、ニッケルまたはニッケルベース合金により形成される。合金に用いられる金属は、Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zn、In、Sn、Mn、Coおよびこれらの2以上の混合物からなる群より選択される。好適な合金用金属は、Cu、Fe、V、TiおよびCrを含む。ニッケルタイコート層は、約30～約500オングストロームの範囲の厚みを有し、一つの実施の形態においては約50～約300オングストロームの範囲の厚みを有する。一つの実施の形態においては、ニッケルタイコート層は、連続層である。

ニッケルタイコート層には、銅シードコート層が付着している。銅シードコート層は、約200～約20000オングストロームであり、一つの実施の形態においては約1200～約5000オングストロームの厚みを有し、一つの実施の形態においては約1200～約3000オングストロームの厚みを有し、一つの実施の形態においては約1500～約2500オングストロームの厚みを有する。

銅シードコート層には必要に応じて銅層が付着され得る。この必要に応じて付着される銅層は、約70 μm であり得、一つの実施の形態においては約2～約60 μm の範囲であり、一つの実施の形態においては約5～約40 μm の範囲であ

る。一つの実施の形態においては、この銅層は約 $5\mu\text{m}$ の厚みを有し、一つの実施の形態においては約 $10\mu\text{m}$ の厚みを有し、一つの実施の形態においては約 $15\mu\text{m}$ の厚みを有し、一つの実施の形態においては約 $18\mu\text{m}$ の厚みを有し、一つの実施の形態においては約 $35\mu\text{m}$ の厚みを有する。

プラズマ処理された表面、ニッケルタイコート層、銅シードコート層、および必要に応じて追加される銅層を含む、本発明のラミネート構造層は、ポリマーフ

ィルムの一表面またはフィルム of 両面に付着され得る。ポリマーフィルムの一表面のみが本発明による処理をされた場合、他方の表面は、未処理であってもよいし、接着層および／または金属箔の層が接着されてもよい。用いられ得る接着剤の例は、エポキシ、ポリイミドおよびアクリルを含む。これらは、単独で用いられてもよいし、フェノールまたはポリビニルブチル樹脂と組み合わせて用いられてもよい。用いられ得る金属箔の例は、銅箔を含む。接着層および／または金属箔層は、従来の技術を用いてポリマーフィルム層に接着され得る。例えば、金属箔は、接着剤を用いてポリマーフィルムに接着され得る。接着層および／または金属箔層は、本発明のラミネート構造層の付着に続いてポリマーフィルムに接着され得る。

本発明の方法の工程（A）、（B）および（C）は、単一のチャンバを用いて連続的に行い得る。その単一のチャンバは、複数のセクションに分割されており、各工程に最適な圧力で作動される。方法の工程はまた、方法の各工程（A）、（B）および（C）について別々のチャンバを用いて連続的に行い得る。方法の工程（A）、（B）および（C）はまた、単一のチャンバと方法の工程の各々を提供するチャンバを通過する複数の通路を用いて、段階的連続的に行い得る。本発明の方法の利点は、方法の工程と工程との間で真空状態が中断され得ることである。

本発明の方法の工程（A）においてポリマーフィルムを処理するために用いられるプラズマは、非金属被覆カソードを用いて生成される。用語「非金属被覆カソード」は、本発明の方法の工程（A）中にポリマーフィルムの表面上に有意なレベルの金属または酸化金属を堆積しないカソードを意味する。用語「有意なレ

ベル」は、X線光電子分光法で測定された場合の約0.1重量%以下を意味する。非金属被覆カソードは、炭素カソードなどの非金属カソードを含む。一つの実施の形態において、Al、Ti、Vおよびこれらの2つ以上の混合物から構成されるある種の金属カソードが用いられ得る。炭素カソードが好適である。直流または交流電流が用いられ得るが、直流電流が好適である。プラズマガスは、酸素、空気、または酸素を約100%までの濃度で含む混合気体であり得る。一つの実施の形態においては約15%～約100%であり、1以上の第2の気体（例えば、

N₂、Ar、Kr、NH₃、N₂O、CF₄、CO₂、または1以上の希ガス）を含み得る。一つの実施の形態においては、プラズマガスは酸素または空気である。プラズマチャンバ内の圧力は、典型的には、約10～約500mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約20mTorr～約200mTorrであり、一つの実施の形態においては約30mTorr～約150mTorrであり、一つの実施の形態においては約40mTorr～約100mTorrである。放電力密度は、約0.1～約8W/cm²の範囲であり、一つの実施の形態においては約0.17～約6.2W/cm²の範囲であり、一つの実施の形態においては約0.34～約2.41W/cm²の範囲である。表面への総エネルギー入力は、約0.02～約150J/cm²であり、一つの実施の形態においては約0.05～約113J/cm²であり、一つの実施の形態においては約0.4～約11.3J/cm²である。ポリマーフィルムは、本発明の方法の間、1以上のプラズマ処理工程を受ける。

堆積工程（B）および（C）は、当業者に周知のいずれかの蒸着技術を用いて行い得る。そのような技術は、スパッタリング、熱エバポレーション、電子ビーム蒸着、誘導蒸着、抵抗蒸着、イオンプレーティング、プラズマ活性化エバポレーション、反応エバポレーション、または活性化反応エバポレーションを含む物理蒸着法（PVD）；および化学蒸着法（CVD）を含む。物理蒸着はまた、文献において、真空金属被覆またはエバポレートコーティングとも呼ばれる。熱エバポレーション蒸着手順において、蒸着する金属材料は、高真空（例えば、約1

mTorr未満のベース圧力であり、一つの実施の形態においては約0.001 mTorr未満のベース圧力)中で加熱され、それにより、金属材料は蒸発または昇華して基板に移動する。物理蒸着は、本質的に蒸着すべき材料を物理的手段のみで移動させることを含み、これに対して化学蒸着においては、材料の移動は蒸着すべき材料と周りの気体雰囲気との間の温度または濃度グラジエントにより誘導される化学反応により実行される。金属を含む様々な材料を蒸着させる場合に蒸着に有用な蒸着の原理および手順は、PVD法の記載に関する参考のためここに援用するVapor Deposition、C.F. Powellら編、John Wiley & Sons, Inc., New York、1966に記載されている。

化学蒸着は通常、ハロゲン化金属を蒸着し、基板表面の蒸気を分解または反応させて、基板表面にコーティングとして不揮発性金属を生成することを含む。蒸着の化学反応は、熱蒸着または熱分解、水素還元、金属蒸気による還元、基板との反応、化学的輸送反応などによって実行され得る。これらの手順は、Vapor Deposition、C.F. Powell、J.H. Oxley、J.M. Blocker, Jr. 編、J. Wiley & Sons, Inc., New York、1966の第9章に詳細に記載されており、この章をCVD法の記載に関する参考のためここに援用する。

スパッタリングは、本発明の方法の工程(B)および(C)の両方にとって有用な蒸着技術である。この技術は、エネルギーイオンがカソードターゲットに衝突してカソードターゲットを構成する材料を運動量移動メカニズムを介して蒸気状態に移行し続いて異なる表面に移動するようにすることによって起こされる材料輸送現象を含む。コーティングすべき基板は、カソードに隣接して載置される。カソードターゲットは、コーティングを形成する物質により生成される。従って工程(B)において、カソードターゲットは、ニッケルまたはニッケル合金により形成され、コーティングすべき基板はプラズマ処理されたフィルムである。工程(C)において、カソードターゲットは、銅により形成され、コーティングすべき基板はニッケルコートされプラズマ処理されたフィルムである。カソードは高負電圧に曝されて、低圧で不活性ガス雰囲気中に載置される。高電圧の影響下において、大気イオンは、カソードターゲットの表面に対して加速される。イ

オンの運動量がカソードターゲットの表面上で原子に変換され、原子をカソードターゲットの表面から発射して隣接する基板に接触および付着させる。工程（B）と（C）との両方に有用な不活性ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどを含む。

工程（B）において、堆積すべき金属は、NiまたはNiベースの合金である。有用な合金用金属は、Cu、Cr、Fe、V、Ti、Al、Si、Pd、Ta、W、Zr、In、Sn、Mn、Co、およびこれらの2つ以上の組み合わせである。好適な合金用金属は、Cu、Fe、CrおよびVを含む。特に有用な市販されているNi合金は、Monel（約67%Ni、30%Cu）、Inconel（約76%Ni、16%Cr、8%Fe）、Nickel[™]A（約99.4%Ni+Co）、Nickel[™]D[™]

（約95%Ni、4.5%Mn）、Duranikel（約94%Ni、4.5%Al）、Cast Nickel（約97%Ni、1.5%Si）、[™]K[™]Monel（約66%Ni、29%Cu、3%Al）、Monel（cast）（約63%Ni、30%Cu、1.5%Si）、[™]H[™]Monel（cast）（約63%Ni、30%Cu、3%Si）、[™]S[™]Monel（cast）（約63%Ni、30%Cu、4%Si）、Inconel（cast）（約72%Ni、16%Cr、8%Fe、2%Si）、Ni-onel（約42%Ni、30%Fe、22%Cr、3%Mo、2%Cu、1%Ti）、Hastelloy Alloy B（約62%Ni、28%Mo、5%Fe）、Hastelloy Alloy C（約54%Ni、17%Mo、15%Cr、5%Fe、4%W）、Hastelloy Alloy D（約85%Ni、10%Si、3%Cu）、Hastelloy Alloy F（約47%Ni、22%Cr、7%Mo、17%Fe）、Hastelloy Alloy N（約70%Ni、17%Mo、7%Cr、5%Fe）、Hastelloy Alloy W（約62%Ni、24.5%Mo、5%Cr、5.5%Fe）、Hastelloy Alloy X（約47%Ni、22%Cr、9%Mo、18%Fe）、Illium B（約50%Ni、28%Cr、8.5%Mo、5.5%Cu）、Illium G（約56%Ni、22.5%Cr、6.5%Mo、6.5%Cu）、Illium R（約68%Ni、21%Cr、5%Mo、3%Cu）、Illium 98（約55%Ni、28%Cr、8.5%Mo、5.5%Cu）、（約

80%Ni、20%Cr)、(約60%Ni、24%Fe、16%Cr)、(約35%Ni、45%Fe、20%Cr)、(約45%Ni、55%Cu)などを含む。圧力は、約1.5mTorr～約15mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約2.5mTorr～約10mTorrである。工程(B)中に堆積されるタイコートの厚みは、約30～約500オングストロームであり、一つの実施の形態においては約50～約300オングストロームである。

工程(C)において、堆積すべき金属は銅である。圧力は、約1.5～約15mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約2.5m～約10mTorrである。工程(C)中に堆積される銅シードコート層の厚みは、約200～約20000オングストロームであり、一つの実施の形態においては約1200～約5000オングストロームであり、一つの実施の形態においては約1200～約3000オングストロームであり、一つの実施の形態においては約1500～約2500オングストロームである。

本発明の方法の工程(A)、(B)および(C)によって調製されたラミネートは、それ自体有用な製品であり、また特に本発明の方法の工程(D)による処理に適している。工程(D)は、工程(C)において堆積された銅シードコート層上に次いで別の銅層を堆積することを含む。工程(D)において蒸着された銅層は、電気めっき、無電解めっき、および蒸着など様々な公知の技術を用いて形成され得る。工程(D)において堆積される銅層は、典型的には、約70 μ mまでの範囲の厚みを有し、一つの実施の形態においては約2～約60 μ mの範囲であり、一つの実施の形態においては約5～約40 μ mの範囲である。一つの実施の形態において、この銅層は約5 μ mの厚みを有し、一つの実施の形態においては約10 μ mであり、一つの実施の形態においては約15 μ mであり、一つの実施の形態においては約18 μ mであり、一つの実施の形態においては約35 μ mである。

電気めっきは、金属堆積を形成するための、電極表面上への金属コーティングの電着である。処理中の電極表面は、電気めっき溶液または浴中でカソードにされる。このような浴は、典型的には、金属塩の溶液を介して電流により金属が還

元されるもとである水溶液である。導電性電極上の金属の電気めっきを行う際に、電極または基板をしばしば洗浄し、水洗し、酸に浸漬し、または他の前処理または基板準備に供する。電気めっきプロセスを開始する際に、基板を溶液に浸漬し、必要な電流を、典型的には金属アノードから基板カソードに供給する。溶液をしばしば攪拌して周知の原理を用いて温度、電流、金属濃度、および他の変数を密接に制御する。

銅層はまた、無電解めっきを用いても形成され得る。無電解めっきは、金属塩溶液中で、金属と化学的還元剤との間の相互作用によってなされる連続フィルムの制御された自動触媒堆積である。無電解堆積は、金属、合金、金属化合物、および複合体のフィルムを、導電性および非導電性表面上に付与し得る。無電解溶液は、金属塩、還元剤、pH調製剤または緩衝材、複合剤、および溶液の安定性、フィルム特性、堆積速度などを制御する1以上の添加物を含む。無電解めっきの利点は、非導電性または低導電性表面上に金属を堆積する能力にある。

工程(B)および(C)に関連して上記のPVDおよびCVDの両方の蒸着技術はまた、本発明の方法の工程(D)にも適用される。但し、工程(D)において堆積される銅層は、上記のように約70 μ mまでの厚みを有する。

本発明の方法の工程(D)において生成される銅層が一旦形成されると、回路パターンを形成することによりプリント回路基板が形成され得る。パターンは、銅を選択的に除去してパターンを残すためにレジストとエッチャント浴が用いられるエッチングプロセスにより形成され得る。これらの技術は、当該分野で周知である。

図1に開示する実施の形態を参照すると、本発明の方法が、本発明の工程の各々について別々の処理チャンバを用いて連続的に行われる。装置は、真空チャンバ(図示せず)内に位置するドラム10、プラズマ処理チャンバ12、スパッタチャンバ14および16、ならびにアイドラ18および20を含む。処理すべきポリマーフィルム材料22は、巻取りリール(図示せず)から出て、アイドラ18を越えて、時計方向に回転するドラム10上を進む。フィルム22は、チャンバ12、14および16を通過する。この間、フィルムは、本発明の工程(A)

、(B)および(C)に従って処理され、次いで処理されたフィルム24はアイドラ20を越えて進み、巻取りリール(図示せず)に巻き取られる。チャンバ12、14および16内の動作条件は、それぞれ本発明の方法の工程(A)、(B)および(C)を実行するために上記した通りである。

図2を参照すると、本実施の形態で用いられる装置は、真空チャンバ30、回転自在ドラム32、リール34および36、ガイドローラ38、40、42、44、46および48、スパッタリングカソード50、ならびにプラズマ処理カソード52を含む。真空チャンバ30は、円筒形状であり、非常に低い圧力(例えば、本発明の方法においては典型的には約 10^{-6} mTorrほどにも低いベース圧力が用いられる)に耐えられる能力を有するように構成されている。一つの実施の形態においては、所望のポンプダウンを達成するために、メカニカルポンプおよび拡散ポンプが用いられる。ドラム32は任意の所望の速度で回転され得、一つの実施の形態においては、1分当たり約0.1~200フィートの範囲で動作するようになっている。ドラム32の温度は、温度制御メカニズム(図示せ

ず)を用いて制御される。所望のドラム温度は、用いられる装置、堆積速度およびラインスピードに依存する。典型的には、ドラム温度は、約-30℃から約200℃の範囲に維持され、一つの実施の形態においては、約0℃~約100℃に維持される。最適なドラム温度は、当業者により容易に決定され得る。スパッタリングカソード50およびプラズマ処理カソード52は、それぞれ別々のシールド構造またはサブチャンバ内に収容され、用いられるときは、シールド構造がほとんどドラム32(またはドラム32周りに巻かれたポリマーフィルム58)に接する点まで拡大する。

動作時、真空チャンバの圧力はベース圧力まで低下される。ベース圧力は、典型的には約 10^{-6} mTorr~約475 mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約 10^{-6} mTorr~約250 mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約 10^{-5} mTorr~約100 mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約 10^{-4} mTorr~約1 mTorrの範囲であり、一つの実施の形態においては約 10^{-4} mTorr~約0.1 mTorrの範囲

であり、一つの実施の形態においては約0.01mTorrである。本発明の方法の工程(A)は、プラズマ処理カソード52用のサブチャンバにプラズマガスを流すことにより実施される。処理すべきポリマーフィルム材料58は、リール34から出てガイドローラ38、40および42を周りを進んで回転ドラム32上を移動し、プラズマ処理カソード52を越えてガイドローラ44、46および48周りを進んでリール36に巻き取られる。プラズマ処理工程(A)は、上記の条件下でプラズマ処理カソード52を用いて行われ、その結果リール36に巻き取られるポリマーフィルム58がプラズマ処理されたポリマーフィルムとなる。工程(B)において、プラズマ処理されたポリマーフィルムはリール36から逆方向に進み、ガイドローラ48、46および44周りを進んでドラム32上を移動し、スパッタリングカソード50を越え、その後ガイドローラ42、40および38周りを進んでリール34に巻き取られる。スパッタリングカソード50上のターゲットは、ニッケルまたはニッケル合金ターゲットである。不活性ガスが、スパッタリングカソード50のサブチャンバに流れ込み、ポリマーフィルム58のプラズマ処理表面にニッケルまたはニッケル合金タイコー

トを塗布するためにスパッタリングカソードが用いられ、ニッケルまたはニッケル合金タイコートが塗布される際にプラズマ処理フィルム58がスパッタリングカソード50を通過する。その後、スパッタリングカソード50上のニッケルまたはニッケル合金ターゲットが銅ターゲットに変換される。工程(C)において、プラズマ処理されてニッケルまたはニッケル合金タイコートがプラズマ処理表面に塗布されたポリマーフィルム58が、リール34から出て、ガイドローラ38、40および42周りを進んで、ドラム32上を移動し、スパッタリングカソード50を越えて、その後ガイドローラ44、46および48周りを進んで、リール36に巻き取られる。スパッタリングカソード50は、上記の条件下で動作して、フィルム58がスパッタリングカソード50を通過する際に、銅シードコートをニッケルまたはニッケル合金タイコート上に塗布する。

本発明をさらに説明するために、以下の例を提示する。

実施例1

ポリアミドフィルムを、図2に示すタイプの装置に充填する。ポリイミドフィルムは、1ミルの厚みを有するUpilex-S（ポリイミドフィルムと識別される、Ube Industriesの製品）である。真空チャンバ内の圧力は、0.01 mTorrまで減少される。その後の連続的プロセスの工程は、以下の通りである。（A）イオン化酸素を用いてフィルムの一表面をプラズマ処理する。（B）プラズマ処理表面にニッケル合金をスパッタしてニッケルタイコート層を形成する。（C）ニッケルタイコートにシードコート層をスパッタする。工程（A）において、プラズマは、カソードとして直流電流、酸素および炭素バーを用いて生成される。圧力は60 mTorrであり、放電力密度は0.72 W/cm²であり、総エネルギー入力1.7 J/cm²である。工程（B）および（C）において、カソードは直流電流マグネトロンスパッタリングカソードである。工程（B）において、ニッケル合金はMonelであり、圧力は3.5 mTorrであり、不活性ガスはアルゴンである。ニッケル合金タイコートは、140オングストロームの厚みを有する。工程（C）において、圧力は3.5 mTorrであり、不活性ガスはアルゴンである。スパッタされた銅シードコート層は、2000オングストロームの厚みを有する。その後、厚み35 μmの銅層が、銅シードコート層上に電気めっきされる。得られたラミネートは、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドBを用いた場合、幅1インチ当たり5.5ポンドの標準90度剥離強度を有する。

実施例2

工程（B）においてニッケル合金としてInconelを用いる以外は、実施例1のプロセスを繰り返す。圧力は3.5 mTorrアルゴンである。ニッケル合金タイコートは、169オングストロームの厚みを有する。得られたラミネートは、幅1インチ当たり5.7ポンドの標準90度剥離強度を有する。

実施例3

工程（D）において厚み18 μmの銅層をスパッタされた銅シードコート層に電気めっきする以外は、実施例1のプロセスを繰り返す。得られたラミネートのサンプルを化学物質に露出し、室温でIPC-TM-650のテストメソッド2

3. 2のメソッドAを用いて付着度をテストした。結果を以下に示す。

サンプル	化学物質*	剥離強度 ** (lb/in)	化学抵抗 *** (%)
1	なし	3.0	
2	イソプロピルアルコール	3.0	100
3	トルエン	3.0	100
4	メチルエチルケトン	3.0	100
5	塩素化溶剤	3.0	91
6	2N HCl	3.0	91
7	2N NaOH	2.7	90
8	1) メチレンクロリド**** 2) 2N NaOH 3) 2N H ₂ SO ₄	2.7	90

* サンプルを室温で1分間浸漬する。

** 剥離強度は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドBを用いてサンプル幅1インチ当たりのボンド数で測定した結果90度である。

*** 化学抵抗は、IPC-TM-650のテストメソッド2.3.2を用いて測定する。

**** サンプルNo. 8を、示された各化学物質に1分間ずつ順に浸漬する。

実施例4

スパッタされた銅層の厚みを以下に示すように変化させる以外は、実施例1のプロセスを繰り返す。各サンプルの剥離強度も以下に示す。

サンプル	厚み (オングストローム)	剥離強度 (lb/in)
1	2000	6.6
2	2000	6.5
3	2000	6.2
4	2000	6.7
5	2000	6.5
6	2000	6.9
7	1500	6.5
8	2500	6.5

実施例5

ポリイミドフィルム材料として厚み2ミルのKapton-E（ポリイミドフィルムと識別されるDuPontの製品）を用いる以外は、実施例1のプロセスを繰り返す。各

サンプルの剥離強度も以下に示す。工程（A）において、電力密度およびエネルギー密度は、以下に示すように変化する。各サンプルの剥離強度も以下に示す。

サンプル	電力密度 (W/cm ²)	エネルギー密度 (J/cm ²)	剥離強度 (lb/in)
1	0.73	3.42	7.9
2	0.73	1.28	8.5
3	0.73	1.71	8.0
4	0.73	1.71	7.9
5	0.94	2.20	8.1
6	1.09	2.55	9.0
7	1.23	2.88	8.4
8	1.47	3.44	9.6

実施例 6

以下に示すように、いくつかのサンプルのポリイミドフィルム材料として厚み 1 ミルのUpilex-Sを用いる以外は、実施例 1 のプロセスを繰り返す。また工程（A）において、放電力密度は0.73 W/cm²である。各サンプルについて、Monelタイコートは140 オングストロームの厚みを有し、スパッタされた銅層は、2000 オングストロームの厚みを有する。工程（D）において電気めっきされた銅層は、以下に示すように18 μmまたは35 μmの厚みを有する。初期剥離強度、ソルダフロート後の剥離強度、および熱サイクル後の剥離強度を以下に示す。

サンプル	フィルム	電気めっき 厚み (μm)	初期 剥離強度 (lb/in)	ソルダフロート 後の剥離強度 (lb/in)	熱サイクル 後の剥離強度 (lb/in)
1	Upilex-S	18	4.3	4.5	4.4
2	Upilex-S	18	4.1	4.0	3.8
3	Upilex-S	35	6.3	3.7	5.2

* ソルダフロート後の剥離は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドDを用いて行う。

** 熱サイクル後の剥離は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドFを用いて行う。

実施例 7

ポリイミドフィルム材料として厚み 2 ミルのKepton-E（ポリイミドフィルムと識別されるDuPontの製品）を用いる以外は、実施例 1 のプロセスを繰り返す。ま

た工程 (A) において、放電力密度は 0.73 W/cm^2 であり、エネルギー密度は 1.71 J/cm^2 である。得られたラミネートの初期剥離強度は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドAを用いて測定した場合、8.3ポンド/インチであり、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドBを用いて測定した場合、7.6ポンド/インチである。ソルダフロート後の剥離強度は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメ

ソッドDを用いて測定した場合、6.8ポンド/インチである。熱サイクル後の剥離強度は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドFを用いて測定した場合、6.8ポンド/インチである。得られたラミネートのサンプルを、化学物質に露出して、IPC-TM-650のテストメソッド2.3.2のメソッドAに従って付着度をテストする。結果を以下に示す。

サンプル	化学物質	剥離強度 ** (lb/in)	化学抵抗 *** (%)
1	なし	8.7	—
2	イソプロピルアルコール	8.7	100
3	トルエン	8.7	100
4	メチルエチルケトン	8.7	100
5	塩素化溶剤	8.3	95
6	2N HCl	8.3	95
7	2N NaOH	8.3	95
8	1) メチレンクロリド**** 2) 2N NaOH 3) 2N H ₂ SO ₄	8.0	92

* サンプルを室温で1分間浸漬する。

** 剥離強度は、IPC-TM-650のテストメソッド2.4.9のメソッドBを用いてサンプル幅1インチ当たりのポンド数で測定した結果90度である。

*** 化学抵抗は、IPC-TM-650のテストメソッド2.3.2を用いて測定する。

**** サンプルNo. 8を、示された各化学物質に1分間ずつ順に浸漬する。

得られたラミネートのサンプルを、IPC-TM-650のテストメソッド2.2.4のメソッドBおよびCに従って寸法安定性をテストした。寸法変化の絶

対値は、メソッドBを用いた場合0.04%以下であり、メソッドCを用いた場合0.03%以下である。

本発明のフレキシブルラミネートは、従来の技術に対して多くの利点を有する。これらは、初期の良好な付着、熱または化学物質に曝した後の良好な付着、エッチング可能なタイコート層、良好な寸法安定性、および均一な付着を含む。また、本発明の方法は、連続的に、または段階的に連続的に行われ得るという事実、お

本発明の方法は、連続的に、または段階的に連続的に行われ得るという事実、および真空状態が方法の工程と工程との間で中断され得るという事実により有利である。本発明の方法はまた、フィルム of 両面にめっきする可能性およびリール単位の処理の可能性を提供する。

本発明を好適な実施の形態に関連して説明したが、本発明の様々な改変が可能であることは、明細書を読めば当業者には明らかとなる。従って、本明細書に開示した本発明は、添付の請求の範囲を逸脱しない限りにおいて、上記改変を含むことが意図される。

【図1】

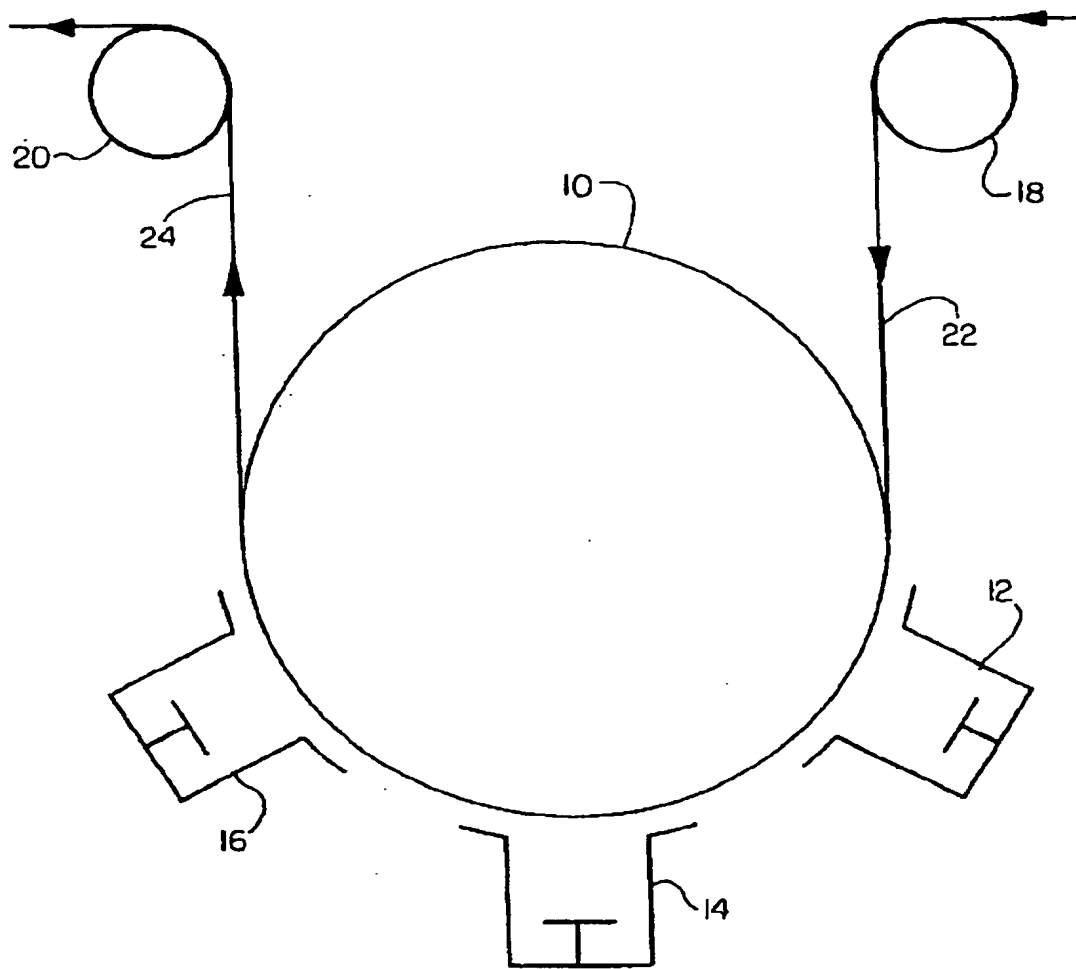


FIG. 1

【図2】

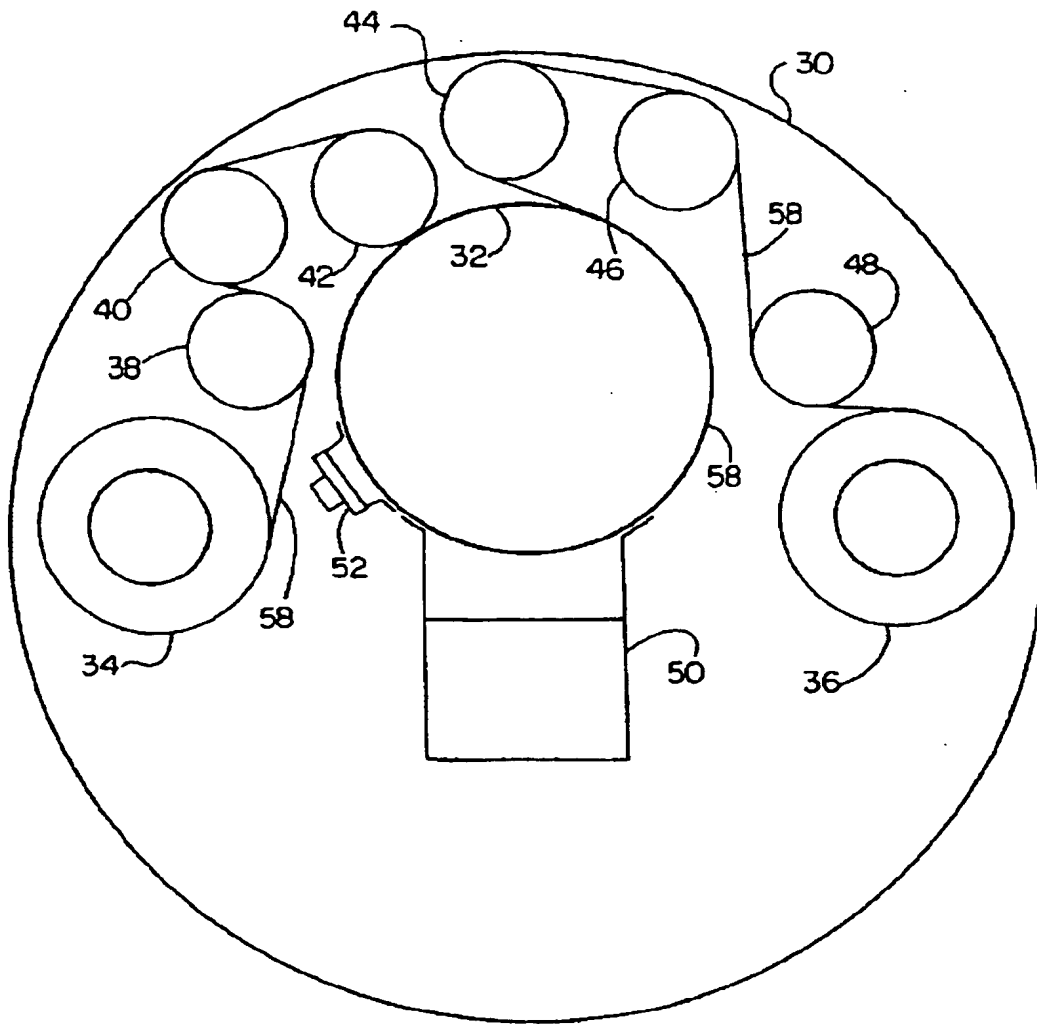


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US97/06144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : B32B 15/08; H05K 1/05, 1/09

US CL : 428/626, 675; 174/254, 256, 258; 427/536, 537, 404, 405

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 428/626, 675; 174/254, 256, 258; 427/536, 537, 404, 405

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,765,860 A (UENO ET AL) 23 August 1988 (23.08.88), see claim 1.	1-39
A	US 4,869,930 A (CLARKE ET AL) 26 September 1989 (26.09.89), see column 6, lines 1-7.	1-39
Y	US 5,112,462 A (SWISHER) 12 May 1992 (12.05.92), see column 5, lines 31-65; column 10, lines 20-61.	1-39
A	US 5,387,495 A (LEE ET AL) 07 February 1995 (07.02.95), see column 4, lines 26-29.	1-39
A	US 5,461,203 A (BLACKWELL ET AL) 24 October 1995 (24.10.95), see claim 3.	1-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "E" earlier document published on or after the international filing date	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "A" document member of the same patent family
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

10 JULY 1997

Date of mailing of the international search report

31 JUL 1997

 Name and mailing address of the ISA/US
 Commissioner of Patents and Trademarks
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

JOHN ZIMMERMAN

Telephone No. (703) 305-2512

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/06144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,484,517 A (HOPSON, JR) 16 January 1996 (16.01.96), see column 2, lines 11-17 and 30-66.	1-39
A, P	US 5,574,470 A (DE VALL) 12 November 1996 (12.11.96), see column 5, lines 18-23).	1-39

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 08/832,097

(32)優先日 平成9年4月3日(1997. 4. 3)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR

(72)発明者 チャン, シューカオ

アメリカ合衆国 オハイオ 44139, ソロ
ーン, ブラックエンバリー ドライブ
33165

(72)発明者 プロコップ, マリー ケイ,

アメリカ合衆国 オハイオ 44112, クリ
ーブランド ハイツ, ヘルムズデール ロ
ード 983

(72)発明者 ラッセル, デイビッド ビー,

アメリカ合衆国 オハイオ 44144, クリ
ーブランド, アークメア 5624